

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 163/00, B05D 7/14, 7/24	A1	(11) 国際公開番号 WO99/20702 (43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04710 (22) 国際出願日 1998年10月19日 (19.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/303361 1997年10月20日 (20.10.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.)(JP/JP) 〒661-8555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 和田誠司(WADA, Seiji)(JP/JP) 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4-13-12 Kanagawa, (JP) 須貝英生(SUGAI, Hideo)(JP/JP) 〒254-0017 神奈川県平塚市真土580 1-24 Kanagawa, (JP) 会田陽彦(AIDA, Haruhiko)(JP/JP) 〒254-0077 神奈川県平塚市東中原2-16-4-505 Kanagawa, (JP) 生島 聡(IKUSHIMA, Satoshi)(JP/JP) 〒634-0004 奈良県橿原市木原町274-6 Nara, (JP)	(74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: COATING COMPOSITION AND METHOD FOR COATING THEREWITH (54)発明の名称 塗料組成物およびその塗装法 (57) Abstract An organic solvent-base thermosetting coating material giving a hard and tough coating film which is excellent in stain resistance and can be easily rid of stain even if stained, comprising (A) a compound bearing two or more alicyclic epoxy groups in the molecule and having a number-average molecular weight of less than 2000, (B) a secondary amino compound, (C) a thermally latent cationic polymerization catalyst and, if necessary, (D) colloidal silica; and a method of coating therewith by applying at least one colored coating material and at least one clear coating material on a substrate successively to form a multilayer finish coat thereon, characterized by using the above coating material as the clear coating material to be applied outermost.		

(57)要約

本発明は、硬く強靱で、しかも耐汚染性にすぐれ、汚染物質が付着しても容易に除去することができる硬質塗膜を形成しうる、(A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2000未満の化合物、(B) 2級アミノ基含有化合物、および(C) 熱潜在性カチオン重合性触媒、ならびに場合によりさらに、(D) コロイダルシリカを含有する熱硬化性有機溶剤系塗料；ならびに被塗物に少なくとも1種の着色塗料および少なくとも1種のクリヤー塗料を順次塗装して複層上塗塗膜を形成する方法において、最上層に塗装するクリヤー塗料として上記の塗料を使用することを特徴とする塗装法を提供するものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア

LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン

SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

塗料組成物およびその塗装法

技術分野

本発明は、ツークン硬度（20℃）が25以上で、しかも耐汚染性に
5 すぐれ、汚染物質が付着しても容易に除去することができる硬質塗膜を
形成することが可能な熱硬化性有機溶剤系塗料およびそれを用いる複層
上塗塗膜の形成方法に関する。

背景技術

自動車外板用の上塗塗料（特にクリヤー塗料）としては、一般に、水
10 酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂を主成分とする有機溶剤系塗料が
使用されている。この塗料の塗膜は、耐候性および仕上り外観などは良
好であるが、近年クローズアップされている「耐酸性雨性」が十分でな
いという課題を有している。この耐酸性雨性を改良した上塗塗料として、
カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを主成分とし、メラミ
15 ン樹脂を使用しない有機溶剤系塗料（通称、酸エポキシ型塗料）が提案
されている。この酸エポキシ型塗料から形成される硬化塗膜は、耐候性
および仕上り外観にすぐれ、しかも耐酸性雨性も良好であるが、耐汚染
性に劣り、付着した汚染物質を痕跡なく除去することは困難であるとい
う課題を有している。

20 屋外で使用されることが多い自動車の外板部の上塗塗膜には、汚染物
質（例えば、鳥糞、花粉、虫の死骸など）、鉄粉、砂泥、排気スス（カ
ーボン、パラフィンなど）が付着したり、これらが塗膜に浸み込んだり、
めりこんだりして塗膜表面を汚染しやすい。例えば、塗膜に付着した鳥
糞は、乾燥固化の際に凝縮し、それに伴って上塗塗膜面がちぢみ、その

部分の光沢や鮮映性などの外観が低下し、また、塗面に付着した花粉や虫の死骸などは、雨などで濡れると、たんぱく質やアミノ酸などが溶出し、これが塗膜に浸み込んで汚染源になる可能性がある。さらに、鉄粉、砂泥、排気ススなどは、塗膜に付着またはめりこんだりして汚染源になる。
5 る。

一方、自動車外板部は屋外放置すると、太陽熱により60℃以上になることがあり、かかる高温では上塗塗膜が軟化して、これらの汚染がさらに促進されやすくなる。

このようにして塗膜が汚染されると、単に拭き取ったりまたは洗剤やワックスなどを使用しても除去することができず、美観を損ねることになる。
10 なる。

しかして、本発明の主たる目的は、自動車用上塗塗料として用いられている従来の有機溶剤系塗料（例えば、アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料、酸エポキシ型塗料など）と比較して、
15 耐候性、仕上り外観、耐酸性などが同等もしくはそれ以上に優れており、しかも耐汚染性が良好な塗膜を形成しうる新規な有機溶剤系塗料を提供することである。

発明の開示

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、
20 今回、脂環式エポキシ基を有する化合物、2級アミノ基含有化合物および熱潜在性カチオン重合性触媒を含有し、さらに必要に応じてコロイダルシリカを配合してなる熱硬化性有機溶剤系塗料は、塗膜の架橋硬化反応性がすぐれており、しかもその硬化塗膜は、硬質で、60℃以上の高温に晒されても殆ど軟化せず、汚染物質が浸み込んだりめりこんだりす

ることがなく、汚染物質が付着しても洗剤を使わずに水洗やカラ拭き程度で容易に除去することができ、さらに耐候性、仕上り外観、耐酸性などにもすぐれていることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明は、(A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上
5 有する数平均分子量が2000未満の化合物、(B) 2級アミノ基含有化合物、および(C) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含有し、そしてさらに必要に応じて(D) コロイダルシリカを含有することを特徴とする熱硬化性有機溶剤系塗料（以下、「本発明塗料」という）を提供するものである。

10 さらに、本発明は、被塗物に少なくとも1種の着色塗料および少なくとも1種のクリアー塗料を順次塗装して複層上塗塗膜を形成する方法において、最上層に塗装するクリアー塗料として本発明塗料を使用することを特徴とする塗装法（以下、「本発明塗装法」という）を提供するものである。

15 本発明塗料を用いれば、ツーコン硬度（20℃）が25以上、破断応力が500 Kg/cm² 以上、およびヤング率が20000 Kg/cm² 以上である硬化塗膜を形成することが可能であり、これらの特性値を有する塗膜は、従来の塗料に比べて硬質かつ強靱であり、しかも60℃以上の高温に晒されても軟化することがなく、汚染物質が浸み込んだり、
20 めりこんだりすることがなく、汚染物質が付着しても容易に除去することができ、塗膜の耐汚染性を顕著に改善することができる。

本明細書において「ツーコン硬度（20℃）」は、塗料をガラス板に硬化塗膜で30 μmになるように塗装し、所定の条件、例えば140℃で30分間加熱硬化した塗膜を、20℃において、American Chain &

Cable Company製のTUKON microhardness testerにて測定した時の値であり、その数値が大きいほど硬質であることを意味する。既知の熱硬化性塗料によって形成される硬化塗膜のツーコン硬度は通常5～10程度であるから、本発明塗料によって形成することができるツーコン硬度

5 (20℃)が25以上の硬化塗膜がいかに硬質であるかが理解されよう。

また、「破断応力」は、塗料をガラス板に硬化塗膜で30μmになるように塗装し、所定の条件、例えば140℃で30分間加熱硬化し、ガラス板から剥離した塗膜を、20℃において、オリエンテックコーポレーション製のテンシロンメーターを用いて測定したときの値であり、その
10 数値が大きいほど塗膜強度が高いことを示す。既知の熱硬化性塗料によって形成される塗膜の破断応力は通常300～500Kg/cm²程度であるから、本発明塗料を用いて形成されうる破断応力が500Kg/cm²以上の塗膜は、既知の熱硬化性塗料を用いて形成される塗膜よりも破断応力が高く、強靱である。

15 さらに、「ヤング率」は上記の破断応力と同様にして測定される値であり、その数値が大きいほど塗膜硬度が高いことを示す。既知の熱硬化性塗料のヤング率は通常10000～20000Kg/cm²程度であるから、本発明塗料を用いて形成されうるヤング率が20000Kg/cm²以上の塗膜は、既知の熱硬化性塗料を用いて形成される塗膜に比
20 べて硬質である。

以下、本発明塗料及び塗装法についてさらに詳細に説明する。

発明の実施の形態

本発明塗料は、(A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2000未満の化合物、(B) 2級アミノ基含有化合物、

および (C) 熱潜在性カチオン重合性触媒を主成分とし、そしてさらに必要に応じて、(D) コロイダルシリカを含有させてなることを特徴とする熱硬化性有機溶剤系塗料である。

(A) 成分：1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分

5 子量が2000未満の化合物

ここで、「脂環式エポキシ基」は、脂環式炭化水素の環を構成する2個の隣接炭素原子と1個の酸素原子によって形成されるオキシラン環

(2個の炭素原子と1個の酸素原子とで構成される3員環) のことであり、脂環式炭化水素の環を構成する1個の炭素原子とオキシラン環を構成する炭素原子1個とが同一原子であるスピロ型のエポキシ基や、脂環式炭化水素環とオキシラン環とが他の炭素原子を介して結合しているエ
10 ポキシ基等は、上記の脂環式エポキシ基には包含されない。ここで脂環式炭化水素は、通常、3～12個、好ましくは5～6個の環炭素原子で構成されていることができる。

15 (A) 成分は、かかる脂環式エポキシ基を1分子中に2個以上、好ましくは2～3個有し、かつ数平均分子量が2000未満、好ましくは100～1500の化合物である。また、(A) 成分は、一般に、50～500、特に100～300の平均エポキシ当量を有することが好ましい。

20 かかる(A) 成分としては、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス(4, 5-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、エチレングリコー

- ルース (3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、3',
4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサ
ンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメ
チル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、
5 1, 2, 5, 6-ジエポキシ-4, 7-メタノペルヒドロインデン、2
- (3, 4-エポキシシクロヘキシル)-3', 4'-エポキシ-1,
3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1, 2-エチレンジオキ
シービス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメタン)、ジ-2, 3-エ
ポキシシクロペンチルエーテル、4', 5'-エポキシ-2'-メチル
10 シクロヘキシルメチル-4, 5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン
カルボキシレートなどがあげられる。

(B) 成分：2級アミノ基含有化合物

- 1 分子中に1個以上、好ましくは1個の2級アミノ基を含有する化
合物であり、ここで「2級アミノ基」はアミノ窒素に直接結合する活性水
15 素を1個保有するアミノ基 ($-NHR$; Rはアルキル基、ヒドロキシアル
キル基などの有機基である) を意味する。しかして、かかる2級アミ
ノ基含有化合物としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、
ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンなどのジアルキルアミン; ジエ
タノールアミン、ジプロパノールアミン、ジ (2-ヒドロキシプロピル)
20 アミン、モノメチルアミノエタノール、N-エチルエタノールアミンな
どのアルカノールアミン; ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチ
ルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミン
; エチレンイミン (アジリジン)、プロピレンイミン、ピペラジン、モ
ルホリンなどの環状アミン等があげられる。このうち、アルカノールア

ミンの如き1分子中に2級アミノ基と水酸基とを併有する化合物を使用すると、(A)成分の硬化反応性が促進され、かつより硬質の塗膜が形成されるので好ましい。

本発明塗料で使用するこれらの(B)成分の分子量は約400以下、

- 5 特に200～400の範囲内にあることが好適である。

(C)成分：熱潜在性カチオン重合性触媒

本発明塗料で使用する熱潜在性カチオン重合性触媒(C)は、常温では不活性であるが、加熱して臨界温度に達すると開裂してカチオンを発生し、カチオン重合を開始させる働きをもつ化合物であって、例えば、

10 SbF₆⁻、SbF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻などを陰イオン成分とする窒素、イオウ、リンまたはヨードのオニウム塩が包含される。具体的には以下に例示する化合物が好適である。

i) 4級アンモニウム塩型化合物：

- 例えば、N，N-ジメチル-N-ベンジルアニリニウム六フッ化アンチモン、
- 15 N，N-ジエチル-N-ベンジルアニリニウム四フッ化ホウ素、N，N-ジメチル-N-ベンジルピリジニウム六フッ化アンチモン、N，N-ジエチル-N-ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸、N，N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウム六フッ化アンチモン、N，N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)
- 20 ピリジニウム六フッ化アンチモン、N，N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)トリメチルニウム六フッ化アンチモン、N-α，α-ジメチルベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N，N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)トリメチルニウム六フッ化アンチモンなど。

i i) スルホニウム塩型化合物：

例えば、トリフェニルスルホニウム四フッ化ホウ素、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン、トリフェニルスルホニウム六フッ化ヒ素、アデカCP-66（旭電化工業製）、アデカCP-77（旭電化工業製）、トリ（4-メトキシフェニル）スルホニウム六フッ化ヒ素、ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル（4-フェニルチオフェニル）スルホニウム六フッ化ヒ素など。

i i i) ホスホニウム塩型化合物：

例えば、エチルトリフェニルホスホニウム六フッ化アンチモン、テトラブチルホスホニウム六フッ化アンチモンなど。

i v) ヨードニウム塩型化合物：

例えば、ジフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-クロロフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-ブロムフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-p-トリルヨードニウム六フッ化ヒ素、フェニル（4-メトキシフェニル）ヨードニウム六フッ化ヒ素など。

これらのカチオン重合性触媒（C）は、臨界温度（例えば、約100～180℃、好ましくは約120～160℃）で約10～40分加熱すると開裂してカチオンを発生し、（A）成分の脂環式エポキシ基に基づいてカチオン重合を開始させ、（A）成分が架橋反応し三次元に硬化するのを促進する機能を有する。

（D）成分：コロイダルシリカ

本発明塗料に場合により配合されるコロイダルシリカとしては、それ自体既知のものを使用することができる。具体的には、二酸化ケイ素（SiO₂）の超微粒子が有機溶剤中にけん濁している分散液の形態の

ものを使用することが好ましい。該超微粒子はシロキサン結合により高分子量化しておりかつその表面に水酸基を有することもある、形状が真球状のシリカであることが好ましい。また、該微粒子の大きさは2～100 nm、特に5～50 nmの範囲内にあることが好ましい。

- 5 これらの超微粒子をけん濁させるための有機溶剤としては、特に制限はなく、任意のものを使用することができ、例えば、ヘキサン、ヘプタン、キシレン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエステル系；イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル系；エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール系；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、イソホロン、アセトフェノンなどのケトン系などがあげられる。

- 15 二酸化ケイ素（ SiO_2 ）の超微粒子が有機溶剤中にけん濁している分散液中の二酸化ケイ素超微粒子の含有率は一般に15～50重量%、特に20～43重量%の範囲内にあることが好ましい。

- 本発明塗料において使用しうる、二酸化ケイ素の超微粒子が有機溶剤中にけん濁している形態の分散液は、市販品として入手することができ、
20 例えば、スノーテックスMA-ST-M、同IPA-ST、同EG-ST、同EG-ST-ZL、同NPC-ST、同DMAC-ST、同MEK、同XBA-ST、同MIBK-ST（いずれも日産化学工業（株）製、商品名）などがあげられる。

本発明塗料：

本発明塗料は、以上に述べた（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｃ）成分に、さらに必要に応じて上記（Ｄ）成分を配合してなる熱硬化性有機溶剤系塗料であり、これら各成分の配合比率は特に制限されるものではなく、塗料の使用目的等に応じて任意に選択することができるが、一般的には、例えば、（Ａ）成分の固形分１００重量部あたり、（Ｂ）成分は０．１～１重量部、特に０．３～１重量部、さらに特に０．５～１重量部、（Ｃ）成分は０．０５～１０重量部、特に０．２５～７．５重量部、さらに特に０．５～５重量部、そして（Ｄ）成分は１０～１４０重量部、特に１５～１００重量部、さらに特に２０～６０重量部の範囲内が適している。

本発明塗料は、例えば、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分および（Ｃ）成分、そして場合によりさらに（Ｄ）成分を有機溶剤中で混合することにより調製することができる。その際に使用しうる有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸カルビノール、酢酸メトキシブチル、セロソルブ、酢酸セロソルブなどがあげられるが、これらのみに制限されるものではない。

本発明塗料には、その使用目的に応じて、上記成分に加え、さらに、着色顔料、干渉顔料、メタリック顔料、体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、流動調整剤、はじき防止剤などの通常の塗料用添加剤を適宜配合することができる。

本発明塗料は、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料または光干渉模様塗料として使用することもできるが、耐汚染性にすぐれた塗膜を形成

するので、複層塗膜の最上層部の透明塗膜を形成するためのクリアー塗料として使用することが最も好ましく、例えば、自動車車体などの被塗物に、1種以上の着色塗料および1種以上のクリアー塗料を順次塗装して複層上塗塗膜を形成する方法において、最上層に塗装するクリアー塗

5 料として本発明塗料を使用することができる。

したがって、本発明はまた、被塗物に少なくとも1種の着色塗料および少なくとも1種のクリアー塗料を順次塗装して複層上塗塗膜を形成する方法において、最上層に塗装するクリアー塗料として本発明塗料を使用することを特徴とする方法を提供するものである。

10 本発明塗装法：

本発明塗装法は、具体的には、例えば、以下に述べる方法a～cで実施することができるが、これらのみに限定されるものではない。

方法a：着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装する方法（2コート方式）において、クリアー塗料として本発明塗料を使用する塗装法。

15 本方法aで使用される着色塗料としては、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料および光干渉模様塗料が包含され、樹脂成分、着色顔料および溶剤を含有する既知の熱硬化性塗料を用いることができる。

上記の着色塗料に用いられる樹脂成分は、具体的には、架橋性官能基（例えば水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシラン基など）を有するアクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などから選ばれる1種以上の基体樹脂成分と、これらを架橋硬化させるための、アルキルエーテル化したメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボキシル基含有化合物などから選ばれ

20

る1種以上の架橋剤成分とからなり、これら両成分は、合計重量を基準にして基体樹脂成分は50～90%、特に60～85%、架橋剤成分は50～10%、特に40～15%の比率で併用することが好ましい。

- 着色顔料には、ソリッドカラー顔料、メタリック顔料および光干渉模様顔料が包含され、これらは単独でもしくは2種以上併用することが可能である。また、溶剤としては有機溶剤系が適しているが、水系であっても差支えない。

- 本方法aは、自動車用の金属製もしくはプラスチック製の被塗物に直接、またはカチオン電着塗料などの下塗塗料および場合によりさらに中塗塗料を塗装し硬化させた後、上記着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜として約10～約50 μ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、本発明塗料からなるクリアー塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約20～約70 μ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～40分加熱して架橋硬化させることによって行われる、2コート1ベイク方式(2C1B)または2コート2ベイク方式(2C2B)が適している。

- 20 方法b：着色塗料、第1クリアー塗料および第2クリアー塗料を順次塗装する(3コート方式)にあたり、第2クリアー塗料として本発明塗料を使用する塗装法。

本方法bで使用される着色塗料としては、上記方法aにおいて説明したソリッドカラー塗料、メタリック塗料および光干渉模様塗料から選ば

れる塗料を使用することができる。また、第1クリアー塗料は透明塗膜形成用塗料であり、上記着色塗料から着色顔料の大部分もしくはすべてを除去してなる塗料あるいは本発明塗料を使用することができる。そして、第2クリアー塗料として本発明塗料を使用する。

- 5 本方法bは、具体的には、自動車用の金属製もしくはプラスチック製の被塗物に直接、またはカチオン電着塗料などの下塗塗料および場合に
よりさらに中塗塗料を塗装し硬化させた後、上記着色塗料をエアレスス
プレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜として約10～
約50 μ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約
10 120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、
または硬化させずに室温で数分間放置してから、該塗面に第1クリアー
塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜として約10～約50 μ mになるよ
うに塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃
で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに
15 室温で数分間放置してから、第2クリアー塗料である本発明塗料を同様
な方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μ mになるように塗装し、約
100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約4
0分加熱して架橋硬化させることによって行われる、3コート1ベイク
方式(3C1B)、3コート2ベイク方式(3C2B)または3コート
20 3ベイク方式(3C3B)が適している。

方法c：第1着色塗料、第2着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装する(3コート方式)にあたり、該クリアー塗料として本発明塗料を使用する塗装法。

本方法cで使用する第1着色塗料としては、上記方法aにおいて説明

したソリッドカラー塗料、メタリック塗料および光干渉模様塗料から選ばれる塗料を使用することができるが、特に不透明で下地を隠蔽する塗膜を形成するソリッドカラー塗料やメタリック塗料が好ましい。また、第2着色塗料は、該第1着色塗料の塗面に塗装される塗料であり、上記方法aにおいて説明したと同様の着色塗料を用いることができるが、第2着色塗料の塗膜を透して第1着色塗料の塗面の色調（ソリッドカラー、メタリック感、光干渉模様など）が視認できる程度の隠蔽性を有していることが望ましい。したがって、第2着色塗料におけるソリッドカラー顔料、メタリック顔料または干渉模様顔料の配合量は第1着色塗料における配合量に比べて少ないことが好ましい。また、クリアー塗料は透明塗膜形成用塗料であり、本発明塗料を使用することができる。

本方法cは、具体的には、自動車用の金属製もしくはプラスチック製の被塗物に直接、またはカチオン電着塗料などの下塗塗料および場合によりさらに中塗塗料を塗装し硬化させた後、第1着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、第1着色塗料の塗面に第2着色塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、クリアー塗料である本発明塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分

加熱して架橋硬化させることによって行われる、3 C 1 B、3 C 2 B または 3 C 3 B が適している。

以上に述べた本発明塗料ならびに本発明塗装法によれば、以下に述べる如き効果を奏することができる：

- 5 (1) 本発明塗料は、高分子量成分を配合する必要性が特にないの
で、エアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などでの塗装時の塗料
の固形分含有率が高くても（例えば、60重量%以上、好ましくは65
～80重量%）、微粒化性がすぐれており、平滑性にすぐれた塗面を与
えられる。
- 10 (2) 本発明塗料を用いて形成される硬化塗膜は、水酸基含有アク
リル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料塗膜に比べ、
耐候性および仕上り外観などは同等もしくはそれ以上で、しかも耐酸性
が顕著にすぐれている。
- 15 (3) 本発明塗料を用いて形成される硬化塗膜の耐酸性、耐候性お
よび仕上り外観は、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを
主成分とする酸エポキシ型塗料と同等もしくはそれ以上であり、しかも
耐汚染性は顕著にすぐれている。
- 20 (4) 本発明塗料を用いれば、ツーコン硬度（20℃）が25以上、
好ましくは30～40、破断応力が500 Kg/cm²以上、好ましく
は600～800 Kg/cm²、およびヤング率が20000 Kg/cm²
以上、好ましくは23000～28000 Kg/cm²である硬
化塗膜を形成することが可能である。該硬化塗膜は、従来の塗料を用い
て形成される硬化塗膜に比べて硬質かつ強靱であり、60℃以上の高温
に晒されても軟化することがなく、汚染物質が浸み込んだり、めりこん

だりすることがなく、汚染の促進を防止することができ、汚染物質の除去が容易である等、耐汚染性が顕著に改善されている。

(5) 本発明塗料により形成される硬化塗膜は、超硬質であるため、汚染物質（例えば、鳥糞、花粉、虫の死骸など）、鉄粉、砂泥、排気ス
5 ス（カーボン、パラフィンなど）などの汚染性物質が付着しにくく、また、これらが付着しても塗膜内部に浸み込んだり、めりこんだりすることが殆どなく、容易に拭き取ることができ、その部分の光沢や鮮映性などが低下することがない。

(6) 本発明塗料を用いて形成される硬化塗膜は、超硬質であるため、付着した汚染物質は、単に拭き取るだけで、または洗剤やワックス
10 などを使用することなく、簡単なスポンジ水洗だけで容易に除去することができる。

(7) 本発明方法により形成される複層塗膜は、耐候性、光沢や鮮映性などの仕上り外観、耐酸性、耐汚染性などが良好である。

15 実施例

以下、本発明を実施例および比較例によってさらに具体的に説明する。
なお、部および％はいずれも重量基準である。

試料の調製

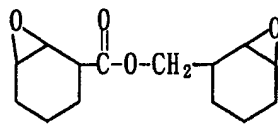
(A) 成分

20 (A-1) :

「CEL-2021P」(ダイセル化学工業(株)製、商品名)

エポキシ当量130、理論分子量252

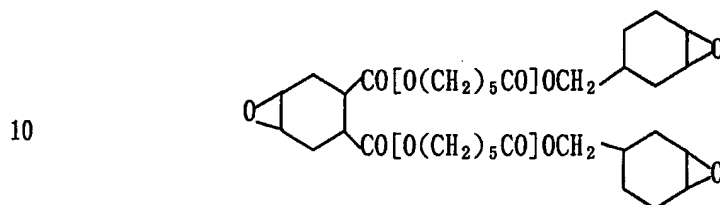
構造式



(A-2) :

- 5 「エポリッドGT302」(ダイセル化学工業(株)製、商品名)エポキシ当量240、理論分子量634

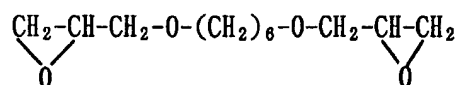
構造式



(A-3) :

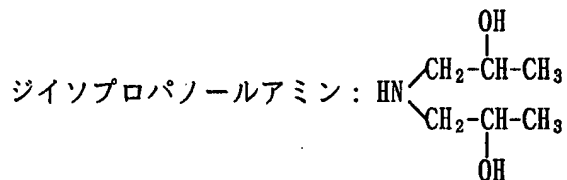
- 「デナコールEX-212」(ナガセ化成工業(株)製、商品名)エポキシ当量150、理論分子量230

- 15 構造式

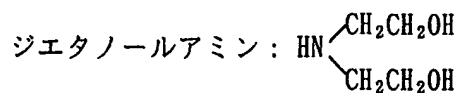


(B) 成分

- 20 (B-1) :

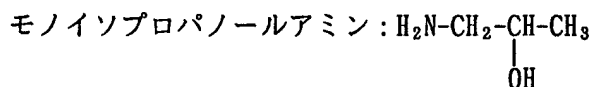


(B-2) :



(B-3) :

5



(C) 成分

(C-1) :

「サンエイド S I - 1 0 0」(三新化学(株)製、商品名)
 10 ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチ
 モネート

(C-2) :

N- α , α -ジメチルベンジルピリジニウムヘキサフルオロ
 アンチモネート

15 (D) 成分

(D-1) :

スノーテックス X B A - S T (日産化学工業株式会社製、商
 品名) シロキサン結合により高分子量化しコロイダルシリカ
 が有機溶剤(キシレン/ブタノール)中にけん濁している分
 20 散液であり、その表面に水酸基を有し、形状は真球状で、粒
 子径は 1 0 ~ 2 0 n m である。固形分濃度 3 0 %。

実施例 1 ~ 6

上記(A) ~ (D)成分を混合して本発明塗料を調製した。これらの
 配合比率を後記表 1 に示す。

表1において、

1) 各成分の配合量は固形分量である。

2) モダフローはモンサント社製、商品名、表面調整剤

3) 塗装方式の項の「3 C 2 B」は3コート2ベイク方式の略であり、

- 5 具体的には、カチオン電着塗料および中塗塗料を塗装し加熱硬化してなる被塗物に、アクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型メタリック塗料（硬化膜厚20 μ ）およびアクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型第1クリア塗料（硬化膜厚25 μ ）を塗装し、140℃で30分加熱して該両塗膜を硬化させた後、第2クリア塗料として実施例で得た本発明塗料を硬化膜厚25 μ になるように塗装し、140℃で30分加熱して、試験用塗板を得る方式である。

- また、「2 C 1 B」は2コート1ベイク方式の略であり、具体的には、カチオン電着塗料および中塗塗料を塗装し加熱硬化した被塗物に、アクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型メタリック塗料（硬化膜厚20 μ ）を塗装し、硬化させることなく、該塗面に実施例で得た本発明塗料（クリア塗料）を塗装し（硬化膜厚40 μ ）、140℃で30分加熱して該両塗膜を硬化させて、試験塗板を得る方式である。

- さらに、「3 C 1 B」は3コート1ベイク方式の略であり、具体的には、カチオン電着塗料および中塗塗料を塗装し加熱硬化してなる被塗物に、アクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型メタリック塗料（硬化膜厚20 μ ）およびアクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型第1クリア塗料（硬化膜厚25 μ ）を塗装し、硬化させることなく、第2クリア塗料として実施例で得た本発明塗料（クリア塗料）を硬化膜厚25 μ になるように塗装し、140℃で30分加熱して、3層塗膜を同時に架橋硬

化させて、試験用塗板を得る方式である。

4) 「仕上り外観」は目視評価の結果であり、○はツヤおよび平滑性などが良好、△はツヤおよび平滑性などがかなり劣る、×はツヤおよび平滑性などが著しく劣ることを示す。

- 5) 「硬度」は、第2クリア塗料をガラス板に硬化塗膜で30 μ mになるように塗装し、140℃で30分間加熱硬化した塗膜を、20℃および60℃において、American Chain & Cable Company製のTUKON microhardness testerにて測定した時の値である。

- 6) 「耐酸性」は、塗面に40%硫酸水溶液を0.4cc滴下し、熱風乾燥機で60℃で15分加熱してから水洗したのち、目視評価した結果である。○は全く異常を認めない、△はスポット跡が少し残る、×はシミ、白化またはフクレが著しいことを示す。

- 7) 「汚染除去性」は、カーボンブラック（日本粉体工業技術協会製、試験用ダスト12種）0.25部と脱イオン水99.75部との混合液に硫酸を加えてpH3.0に調整した試験液を塗板に噴霧し、温度20℃、湿度70%の雰囲気中で17時間静置したのち、80℃の熱風乾燥機内で6時間加熱する。これを4サイクル繰り返してからスポンジで水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△は汚染が少し認められる、×は汚染が著しく認められることを示す。

- 8) 「耐鳥フン性」は、野外で採取したハト糞を脱イオン水に混合して濃度30%とし、ディスパーで30分攪拌してからガーゼで濾過した濾液を試験液とし、この試験液0.4ccを塗面に滴下し、グラジエントオーブンで70℃30分加熱したのち水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△はシミ、くもり、フクレが少し

認められる、×はシミ、くもり、フクレが著しく認められることを示す。

- 9) 「耐花粉性」は、野外で採取したスギ花粉を脱イオン水で0.5%液とし、この0.4ccを塗面に滴下し、グラジエントオープンで65℃30分加熱したのち水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△はシミ、フクレ、チジミが少し認められる、×はシミ、チジミ、フクレが著しく認められることを示す。

10) 「耐候性」は、サンシャインウエザメータに1000時間暴露した後の塗面を目視評価した結果である。○は異常なし、△はフクレ少し、×はフクレ多く発生したことを示す。

- 10 11) 「破断応力」は、第2クリア塗料をガラス板に硬化塗膜で30μmになるように塗装し、140℃で30分間加熱硬化しガラス板から剥離した塗膜を、20℃において、オリエンテックコーポレーション製のテンシロンメーターを用いて測定したときの値である。

- 12) 「ヤング率」は上記の破断応力と同様にして測定した結果である。
15 る。

比較例 1～4

- 前記(A)～(D)成分を用いて比較のための塗料組成物を調製した。これらの配合比率を表2に示す。表2の各成分の配合量、3C2B、などは上記実施例と同じ意味である。また、試験方法および評価基準も上記実施例におけると同じである。

比較例 5

実施例1における3C2Bの第2クリア塗料として使用した「本発明の実施例で得た塗料」を、下記の酸エポキシ系クリア塗料に変更した以外はすべて実施例1と同様にして行った。その性能試験結果を表3に示

す。

クリア塗料：（酸エポキシ系）

- マレイン酸のエタノール半エステル化物 200 部、アクリル酸 50 部、
n-ブチルアクリレート 200 部、n-ブチルメタリレート 350 部お
5 よびスチレン 200 部からなる重合体（数平均分子量 6000 の酸基含
有アクリル樹脂）の 50%キシレン溶液と、グリシジルメタクリレート
350 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 130 部、n-ブチルアク
リレート 300 部、n-ブチルメタリレート 120 部およびスチレン 1
00 部からなる重合体（数平均分子量 10000 のエポキシ基含有アク
10 リル樹脂）の 50%キシレン溶液とを固形分比で酸基含有アクリル樹脂
／エポキシ基含有アクリル樹脂 = 60 / 40 になるように混合し、さら
にテトラエチルアンモニウムブロミドを樹脂固形分 100 重量部あたり
0.5 重量部添加する。

比較例 6

- 15 実施例 1 の 3C2B の第 2 クリア塗料として使用した「本発明の実施
例で得た塗料」を、下記の水酸基含有アクリル樹脂-メラミン樹脂系ク
リア塗料に変更した以外はすべて実施例 1 と同様にして行った。その性
能試験結果を表 3 に示す。

クリア塗料：（水酸基含有アクリル樹脂-メラミン樹脂系）

- 20 スチレン 200 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 200 部、n-
ブチルアクリレート 200 部、n-ブチルメタリレート 300 部および
2-エチルヘキシルアクリレート 100 部からなる重合体（数平均分子
量 5000 の水酸基含有アクリル樹脂）の 50%キシレン溶液とメラミ
ン樹脂（「ユーバン 20SE-60」三井東圧社製、ブチルエーテル化

メラミン樹脂)とを固形分比で水酸基含有アクリル樹脂/メラミン樹脂
 = 60/40になるように混合する。

表1

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
(A-1)	100		100	100	100	100
(A-2)		100				
(B-1)	0.1		0.1		0.1	
(B-2)		0.1		0.1		0.1
(C-1)	0.5		0.5		0.5	0.5
(C-2)		1		1		
(D-1)			40	40	100	100
モダフロー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
塗装方式	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	2C1B	3C1B
仕上り外観	○	○	○	○	○	○
硬度	20℃	28	26	32	30	35
	60℃	17	15	22	20	24
耐酸性	○	○	○	○	○	○
汚染除去性	○	○	○	○	○	○
耐鳥フン性	○	○	○	○	○	○
耐花粉性	○	○	○	○	○	○
耐候性	○	○	○	○	○	○
破断応力 (kg/cm ²)	580	570	620	600	670	650
ヤング率 (kg/cm ²)	24000	23000	27000	26000	29000	29000

表2

	比 較 例			
	1	2	3	4
(A-1)	100	100	-	-
(A-3)	-	-	100	100
(B-3)	-	0.1	0.1	0.1
(C-1)	0.5	0.5	0.5	0.5
(D-1)	-	40	40	100
モダフロー	0.2	0.2	0.2	0.2
塗装工程	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B
仕上り外観	○	○	○	○
硬度	20℃	25	21	19
	60℃	14	12	10
耐酸性	○	○	○	△
汚染除去性	○	○	△	△
耐鳥フン性	○	○	○	×
耐花粉性	○	○	○	△
耐候性	△	×	×	×
破断応力 (kg/cm ²)	450	460	440	410
ヤング率 (kg/cm ²)	20000	18000	17000	15000

表3

	比較例	
	5	6
塗装工程	3 C 2 B	3 C 2 B
仕上り外観	○	○
硬度 20℃	10	9
60℃	2	2
耐酸性	○	×
汚染除去性	△	×
耐鳥フン性	×	×
耐花粉性	×	×
耐候性	○	○
破断応力 (kg/cm ²)	400	400
ヤング率 (kg/cm ²)	12000	11000

請求の範囲

1. (A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2000未満の化合物、(B) 2級アミノ基含有化合物、および
(C) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含有することを特徴とする熱硬化
5 性有機溶剤系塗料。
2. (A) 成分が、2000未満の数平均分子量及び50～500の
平均エポキシ当量を有する請求の範囲第1項記載の塗料。
3. (A) 成分が、100～1500の数平均分子量及び100～3
00の平均エポキシ当量を有する請求の範囲第2項記載の塗料。
- 10 4. (B) 成分が、200～400の分子量を有する請求の範囲第1
項記載の塗料。
5. (B) 成分が水酸基を有する2級アミノ基含有化合物である請求
の範囲第1項記載の塗料。
6. (C) 成分が SbF_6^- 、 SbF_4^- 、 AsF_6^- または PF_6^- を陰イ
15 オン成分とする4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩
またはヨードニウム塩である請求の範囲第1項記載の塗料。
7. (A) 成分の固形分100重量部あたり、(B) 成分を0.1～
1重量部そして(C) 成分を0.05～1.0重量部含有する請求の範囲
第1項記載の塗料。
- 20 8. さらに(D) コロイダルシリカを含有する請求の範囲第1項記載
の塗料。
9. (D) 成分が、二酸化ケイ素(SiO_2)がシロキサン結合によ
り高分子量化している真球状の超微粒子であって、有機溶剤中にけん濁
している分散液として配合されている請求の範囲第8項記載の塗料。

10. 真球状の微粒子の大きさが2～100nmの範囲内にある請求の範囲第8項記載の塗料。

11. (A)成分の固形分100重量部あたり、(D)成分を10～140重量部含有する請求の範囲第8項記載の塗料。

5 12. ツーコン硬度(20℃)が25以上、破断応力が500Kg/cm²以上、およびヤング率が20000Kg/cm²以上である硬化塗膜を形成する請求の範囲第1又は8項記載の塗料。

10 13. 被塗物に1種以上の着色塗料および1種以上のクリアー塗料を順次塗装することからなる複層上塗塗膜を形成する方法において、最上層に塗装するクリアー塗料として請求の範囲第1～12項のいずれかに記載の熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする方法。

14. 被塗物が自動車車体である請求の範囲第13項記載の方法。

15. 請求の範囲第13項記載の方法で塗装された物品。

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C09D163/00, B05D7/14, B05D7/24 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C09D163/00-10, B05D7/14, B05D7/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-180951, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 29 June, 1992 (29. 06. 92), Claims & EP, 485990, A2 & US, 5326827, A	1-15
A	JP, 4-180952, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 29 June, 1992 (29. 06. 92), Claims & EP, 485989, A2 & US, 5212252, A	1-15
A	JP, 10-158580, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16. 06. 98), Claims & EP, 846739, A2	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 January, 1999 (05. 01. 99)		Date of mailing of the international search report 19 January, 1999 (19. 01. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D163/00, B05D7/14, B05D7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D163/00-10, B05D7/14, B05D7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-180951, A (日本ペイント株式会社), 29. 6 月. 1992 (29. 06. 92), 特許請求の範囲 & E P, 48 5990, A2 & US, 5326827, A	1-15
A	J P, 4-180952, A (日本ペイント株式会社), 29. 6 月. 1992 (29. 06. 92), 特許請求の範囲 & E P, 48 5989, A2 & US, 5212252, A	1-15
A	J P, 10-158580, A (関西ペイント株式会社), 16. 6月. 1998 (16. 06. 98), 特許請求の範囲 & E P, 8 46739, A2	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 99

国際調査報告の発送日

19.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3459